

DE2632957A1 19780126 POLYAMIDFORMMASSEN Assignee/Applicant: BAYER AG
Inventor(s) : TACKE PETER DR ; FAHNLER FRIEDRICH ING GRAD Priority
(No,Kind,Date) : DE2632957 A 19760722 A Application(No,Kind,Date): DE2632957 A
19760722 IPC: 2C 08L 77/00 A Language of Document: NotAvailable Legal Status:

Date	+/-	Code	Description
19811119	(+)	8110	REQUEST FOR EXAMINATION PARAGRAPH 44
19821028	(-)	8130	WITHDRAWAL

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 77/00

C 08 L 9/02

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 26 32 957 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 32 957

21

Aktenzeichen:

P 26 32 957.7

22

Anmeldetag:

22. 7. 76

23

Offenlegungstag:

26. 1. 78

43

31

Unionspriorität:

22 23 31

54

Bezeichnung:

Polyamidformmassen

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Tacke, Peter, Dr.; Fahnler, Friedrich, Ing.(grad.); 4150 Krefeld

DE 26 32 957 A 1

2632957

Patentanspruch:

Mischungen aus

1. 99,9 - 40, vorzugsweise 97 - 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, aliphatischen Polyamiden und
2. 0,1 - 60, vorzugsweise 3 - 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung eines Copolymerisats aus
 - a) 99-60 Gew.-%, vorzugsweise 92 - 70 Gew.-% Alkadienen mit 4-6 C-Atomen und
 - b) 40 - 1 Gew.-%, vorzugsweise 8-30 Acrylnitril, wobei die Summe aus a, und b, 100 beträgt.

Le A 17 333

- 7 -

709884/0360

21. Juli 1976

Polyamidformmassen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen aus aliphatischen Polyamiden und Copolymeren aus Alkadienen mit 4-6 C-Atomen und Acrylnitril, sogenannte Nitrilkautschuken.

Als Weichmacher für aliphatische Polyamide werden im technischen Maßstab hauptsächlich niedermolekulare aromatische Sulfonamide, zumeist N-Alkyl-benzolsulfonamide verwendet. Diese sind sehr wirksam, besitzen aber einige schwerwiegende Nachteile:

Wegen ihres hohen Dampfdruckes bei den Verarbeitungstemperaturen der Polyamide (250 - 320°C) verdampfen die Sulfonamid-Weichmacher teilweise während ihrer Einarbeitung ins Polyamid. Dies führt zu erheblichen Verlusten und Belastungen der Umwelt. Weiterhin neigen die Sulfonamid-Weichmacher zum Ausschwitzen und werden durch Wasser aus den Formmassen herausgelöst. Ein besonderer Nachteil der Sulfonamid-Weich-

Le A 17 333

709884/0360

3

2632957

Macher ist ihr Versagen bei tiefen Temperaturen. Unterhalb 0°C wirken sie nicht mehr.

Auch anderen niedermolekularen Weichmachern, die z.B. im Kunststoffhandbuch, Band VI, Polyamide, Carl Hanser Verlag, München, 1966, Seite 242 f., genannt sind, haften die gleichen Nachteile wie den Sulfonamid-Weichmachern an: Sie verdampfen teilweise bei der Verarbeitung und sind bei tiefen Temperaturen unwirksam.

Im DRP 744119 wird die Verwendung von Kautschuk (Polybutadien, Polyisopren) zur Modifizierung von Polyamid beschrieben. - Bei Einarbeitungsversuchen von Polybutadien in aliphatische Polyamide in Extrudern bei Verweilzeiten von 10 - 60 s zeigte sich aber eine völlige Unverträglichkeit der Komponenten. Es wurden dabei brüchige, stark abschiefernde Produkte erhalten.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß Copolymerisate aus Alkadienen und Acrylnitril mit aliphatischen Polyamiden gut verträglich sind und bei Einarbeitung ins Polyamid in üblichen Extrudern zu Produkten von hervorragender Flexibilität und Schlagzähigkeit führen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Mischungen aus

1. 99,9 - 40, vorzugsweise 97 - 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, aliphatischen Polyamiden und

2. 0,1 - 60, vorzugsweise 3 - 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung eines Copolymerisats aus

- a) 99 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 92 - 70 Gew.-% Alkadienen mit 4-6 C-Atomen und
b) 40 - 1 Gew.-%, vorzugsweise 8-30 Gew.-% Acrylnitril, wobei die Summe aus a, und b, 100 beträgt.

Diese Mischungen haben nicht nur bei Normaltemperaturen ausgezeichnete Eigenschaften, sondern auch bei T unterhalb 0°C. Diese Verbesserung mit Hilfe der Nitrilkautschuke war nicht zu erwarten, da bei Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Edition, Vol. 17, S. 602, die geringe Flexibilität der Nitrilkautschuke bei tiefen Temperaturen hervorgehoben wird. - Die mit Nitrilkautschuken modifizierten Polyamide besitzen dennoch bei -20°C gute zähelastische Eigenschaften. Erst bei -40°C sinkt die Kerbschlagzähigkeit der erfindungsgemäßen Massen auf Werte ab, die bei Verwendung der bisher üblichen Weichmacher schon bei 0°C erreicht werden.

Auch die üblichen Nachteile der niedermolekularen Weichmacher können bei erfindungsgemäßer Verwendung der Nitrilkautschuke vermieden werden. Sie sind nicht flüchtig, sie schwitzen nicht aus und werden weder durch Wasser, noch sonstige übliche Lösungsmittel aus den Polyamiden herausgelöst.

Die Nitrilkautschuke kann man in viel größeren Mengen einsetzen als die niedermolekularen Weichmacher und deshalb in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der Komponenten vorgegebene Flexibilitäten und Zähigkeiten genau einstellen.

Die Nitrilkautschuke können auch gemeinsam mit den bisher üblichen Weichmachern verwendet werden.

Als Nitrilkautschuke verwendet man vorzugsweise Copolymere aus Butadien und/oder Isopren und/oder Pentadien-1,3 und Acrylnitril.

Die Nitrilkautschuke können in flüssiger Form, als Festkautschuk, in Form von Krümmeln oder in Pulverform eingesetzt werden. Das Molgewicht liegt im Bereich von 2000 - 500000, vorzugsweise im Bereich von 20000 - 250000.

Als aliphatische Polyamide werden vorzugsweise Polyamid-6, -6,6, -6, 10, -11, -12, deren Gemische, aus den Polyamiden hergestellte Blockpolymere und Copolymere aus den Ausgangskomponenten der genannten Polyamide verwendet.

Füll-, Hilfs- und Verstärkungsstoffe sowie Farbpigmente können zusammen mit den Kautschuken in die Polyamide eingearbeitet oder nachträglich zugesetzt werden. Die Zusatzstoffe können aber auch schon in einer oder mehreren Ausgangskomponenten enthalten sein. Als Zusatzstoffe sind u.a. zu nennen: Talkum, Kieselsäure, Asbest, Glasfasern und -kugeln, Ca-Stearat, Zn-Stearat, ZnS, TiO_2 , CdS.

Die Einarbeitung der Nitrilkautschuke in die Polyamide erfolgt vorteilhaft in den üblichen Schneckenpressen. Es sind sowohl Einwellen-, als auch Zweiwellenmaschinen geeignet. Die Abmischungen können auch auf Walzwerken oder Innenmischern hergestellt werden, wie sie von der Kautschukverarbeitung her bekannt sind. Hierbei ist jedoch auf den Ausschluß von Luft zu achten.

Die erfindungsgemäßen Mischungen aus aliphatischen Polyamiden und Nitrilkautschuken eignen sich zum Spritzgießen und Extrudieren, wobei flexible, sehr schlagzähige Formteile erhalten werden.

Beispiele

Für die Compoundierung wurde ein Doppelwellenextruder ZSK 53 der Fa. Werner & Pfleiderer mit einer Schneckenlänge von ca. 25 D benutzt.

Das verwendete PA-6 und PA-6,6 besaß eine relative Lösungsviskosität von 3,02 bzw. 2,97, gemessen an einer Lösung von 1 g Polyamid in 99 g m-Kresol bei 25°C. Als Nitrilkautschuk dienten zumeist handelsübliche Copolymerisate aus Butadien und Acrylnitril, (Perbunane[®] der Bayer AG) die in Pulverform eingesetzt wurden. Lediglich zur Untersuchung der Grenzbereiche bei den Mengenverhältnissen von Butadien und Acrylnitril wurden die Copolymeren eigens für die hier beschriebenen Versuche hergestellt (Versuche h + i in Tabelle 1).

Die Massetemperaturen während der Compoundierung bewegten sich im Falle der PA-6-Legierungen im Bereich von 250 - 260°C, bei den PA-6,6-Legierungen im Bereich von 270 - 280°C.

Die einzelnen Versuche und die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1

Versuche mit Polyamid-6, Werte gemessen bei 20°C

Beispiele	Gew.-% Acrylnitril im Copolymeren	Copolymerisat Acrylnitril/Butadien in der Mischung	Kerbschlagzähigkeit KJ/m ² DIN 53453	Biegefestigkeit MPA DIN 53452
a.	28	10	9,5	80,1
b.	28	25	13,6	59,6
c.	18	35	25,3	44,7
d.	28	35	22	46,2
e.	28	45	31,7	37,2
f.	28	35	20	43,9
g.	33	35	16,8	45,4
h.	3	35	23,4	45,8
i.	50	35	11,8	55,8

4

Tabelle 2

Versuche mit Polyamid-6,6, Werte gemessen bei 20°C

a.	18	35	24,6	47,3
b.	28	10	8,7	83,5
c.	28	35	22,8	48,7

Tabelle 3

Kerbschlagzähigkeiten in KJ/m² von Legierungen aus PA-6 und Acrylnitril/Butadien Copolymerisaten mit 28 Gew.-% Acrylnitril bei tiefen Temperaturen

Temperatur	10 Gew.-% Copolymerisat in der Mischung	25 Gew.-% Copolymerisat in der Mischung	45 Gew.-% Copolymerisat in der Mischung	12 Gew.-% N-Methylbenzolsulfonamid
20°C	9,5	13,6	31,7	13
0°C	6,4	10	13	3
-20°C	5,1	6,2	7,7	3
-40°C	3	4,4	4,4	2,7